

課題番号 : 2014B-E22  
利用課題名 (日本語) : 軽水炉一次冷却水における水化学的環境の過渡的変動がオーステナイト系鋼/Ni 合金の表面酸化皮膜へ及ぼす影響に関する高温高压水中 In-situ 実験  
Program Title (English) : In-situ XRD measurement of the oxide film on Ni based alloy under the transient water chemistry conditions in the simulated primary water of light water reactors  
利用者名 (日本語) : 米澤 利夫<sup>1)</sup>, 渡邊 真史<sup>1)</sup>, 庄子 哲雄<sup>1)</sup>, 菖蒲敬久<sup>2)</sup>  
Username (English) : Toshio YONEZAWA<sup>1)</sup>, Masashi WATANABE<sup>1)</sup>, Tetsuo SHOJI<sup>1)</sup>, TAKAHISA Shobu<sup>2)</sup>  
所属名 (日本語) : 1)東北大学, 2) 日本原子力研究開発機構  
Affiliation (English) : 1) Tohoku University, 2) JAEA  
キーワード : 非鋭敏化、軽水炉一次冷却水、応力腐食割れ、軽水炉用構造材料、Ni 合金、In-situ 実験、X 線回折、溶存水素、溶存酸素

## 1. 概要 (Summary)

これまで当研究グループでは軽水炉プラント一次冷却水環境下における「鋭敏化に起因しない応力腐食割れ」のメカニズムの解明に資するため、構造材料用鋼・合金の表面に応力腐食割れに先立って形成される酸化皮膜の性状について系統的な測定を進めてきた。本課題では軽水炉の運転状態が変化するときの過渡的な水質変化(溶存水素濃度、溶存酸素濃度の変化)が酸化皮膜にどのような変化をもたらすのか、についてさらに測定を進め、一部の Ni 合金上の酸化皮膜について高温高压水中で In-situ X 線回折実験を行い、以前の結果と比較することとした。

## 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

我が国の軽水炉プラントにおいては、これまでも増して種々の科学的知見に基づいたプラント寿命末期までの安全性信頼性を確実に確保していくことが不可欠であると考えられている。なかでも、軽水炉一次冷却水環境下における「鋭敏化 (Cr 欠乏領域の形成)に起因しない Ni 合金やオーステナイト系ステンレス鋼の硬化部での応力腐食割れ」のメカニズムの解明は軽水炉の安全性、信頼性確保の観点から最重課題の一つであり、学術的な知見に基づいたき裂の発生・進展を予測・予防する技術の確立が強く求められている。当研究グループでは、このテーマに取り組むため放射光実験技術を積極的に活用し、応力腐食割れに先立つ表面酸化皮膜の形成過程とその性状について明らかにするべく実験を重ねてきた。特に BL22XU においては高温高压水中での酸化皮膜の In-situ XRD 測定を行い、大気中での事後観察では観測

することの難しい酸化皮膜性状の水質環境依存性などについてデータを蓄積しつつある。

本課題ではこれら一連の研究の一環として、加圧水型軽水炉一次系模擬環境中で溶存水素濃度、溶存酸素濃度が数十時間程度過渡的に変化した場合に一部の Ni 合金を選び、表面酸化皮膜にどのような影響が現れるかについて、あらかじめ当該条件下で浸漬した試験片について X 線回折、X 線蛍光分光などで調べた。

本課題のために厚さ3mm Ni 合金で CT タイプの試験片を作成した。本試験片ノッチ底部には 3 x 3mm<sup>2</sup>の平面部分を設けておき、この部分に X 線を入射角制御しながら照射し X 線回折実験を行うこととした。まず、あらかじめ測定前に、この試験片を加圧水型軽水炉一次冷却水環境を模擬できる放射光実験専用オートクレーブに 1400 時間程度浸漬しておき、測定に際しては水平振り 4 軸回折計から  $\chi$ 、 $\phi$  軸を撤去したスペースにオートクレーブごと移動し、高温高压水中での X 線回折実験を行っている。なお、浸漬中の条件は、温度: 320-322° C, Li as LiOH: 2 ppm, B as H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: 1200 ppm, 圧力: 14 MPa, 溶存酸素濃度 DO: < 5 ppb, 溶存水素濃度 DH: 30 cc/kg(H<sub>2</sub>O) 引張り応力: 1.3 kN とした。

入射 X 線は 20 keV のものを、発散スリットによって上下方向幅約 500  $\mu$ m としたものを測定に用いた。入射 X 線の左右方向の幅は、ノイズ低減のため 50~300  $\mu$ m の範囲で試験片への入射角に応じて調整して使用している。X 線はオートクレーブの上流側に設けられた人工ダイヤモンド製の窓から入射し、CT 試験片のノッチ底部で回折し、反対側のダイヤモンド窓から出射する。測定はまず溶存水素濃度を DH: 30 cc/kg(H<sub>2</sub>O)とした状態で測定を行い、その後、酸素+窒

素混合ガスをバブリングして世損酸素濃度を上昇させ (6-10 ppm 程度)、その条件下で X 線回折ピークの時間変化を調べた。測定対象の回折線はスピネル系酸化物の 113 反射と 222 反射の相隣り合う反射とした。スピネル系酸化物の 222 ピークには NiO の 111 ピークが重畳しうするため、NiO がもし存在すれば、spinel の 222 の位置で強度が増大する。Ni 基合金の酸化皮膜はオーステナイト系ステンレス鋼などと比べると非常に薄く、In situ 実験の条件下では回折ピークがノイズに埋もれがちなため、比較的強度の強い低角の反射を選ぶ必要があること、また、以前の課題で他の Ni 基合金についてのほぼ同様の実験では NiO が急速に成長することが観測されているため、スピネル酸化物と NiO の両者をほぼ同じ条件で比較できる必要があることなどを考慮し、上記の隣あう2つの反射を測定対象として選定した。

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

今回の実験で酸化皮膜が薄いのに加え、光学ハッチ内でのトラブルにより通常時の BL22XU より弱い入射 X 線強度であったため、得られた酸化物の回折強度が弱く、辛うじてスピネル系酸化物の 113 のピークのみを観測することができた。1 1 3 のピークの 1/5~1/8 程度の強度と期待される 2 2 2 ピーク (ともし、存在すれば NiO 1 1 1 反射の重畳ピーク) はノイズに埋もれて識別することはできなかった。

次に、溶存酸素濃度を上昇させた条件下での実験では、特に目立った変化は観測されなかった。これは以前の課題で測定した他の種類の Ni 基合金では、溶存酸素濃度を上昇させると急速に NiO 1 1 1 反射の強度が増大し、最終的にはスピネル系酸化物 113 反射の強度を上回るまでに成長したのとは対照的な結果となっている。ただし、今回の実験での S/N 比は高くないので、仮に若干の NiO の成長が起きていてもディテクトできていない可能性もあるので注意を要する。いずれにしても、スピネル系酸化物 113 反射の強度を上回るような NiO 1 1 1 反射の成長は見られなかったため、軽水炉用構造材料として一般的な Ni 基合金でありさえすれば溶存酸素上昇時に直ちに NiO が酸化皮膜内に急速に成長するというものではなく、Ni 以外の金属原子の存在比率によっては異なる結果となることは今回の実験で示唆された。

今後の実験においては、若干の NiO の成長が起き

ていたのかを明らかにする他、今回測定対象とした Ni 合金は前回のものより Cr 濃度が高いので組成比の差などに注目しつつ、軽水炉用構造材料として使われている他の種類の Ni 基合金やそれらの溶接用金属についても実験を行い、どのような組成の場合に酸化皮膜の急激な変化が起きるのか、系統的かつ総合的に判断していく必要がある。

### 4. その他・特記事項 (Others)

本研究は、Electric Power Research Institute、関西電力、東北電力、三菱重工、EDF-SEPTEN、中部電力、KAIST、および JSPS 科研費 22360396 の助成を受けたものです。